

A6

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-76687

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl.⁶

B 43 K 7/02

識別記号

庁内整理番号

F I

B 43 K 7/02

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-263635

(22)出願日 平成7年(1995)9月19日

(71)出願人 390022275

株式会社日本磁油

東京都大田区西六郷3丁目22番5号

(72)発明者 横谷 年二

東京都大田区西六郷3丁目22番5号株式会
社日本磁油内

(74)代理人 弁理士 小田 治親

(54)【発明の名称】 ボールペン用インキ逆流防止剤組成物

(57)【要約】

【課題】 高温性能、追従性および耐衝撃性に優れたボ
ールペン用インキ逆流防止剤組成物を提供する。

【解決手段】 25℃で100～10000cStの動
粘度を有するジメチルシリコーン油1種または2種以上
の混合物からなる基油85～98.9質量%と、親水性
超微粒子シリカ1～10質量%と、ポリ(オキシエチレン
・オキシプロピレン)ポリオール0.1～5質量%と
からなるボールペン用インキ逆流防止剤組成物。

I

【特許請求の範囲】

【請求項1】 25℃で100～10000cStの動粘度を有するジメチルシリコーン油1種または2種以上の混合物からなる基油85～98.9質量%と、親水性超微粒子シリカ1～10質量%と、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ポリオール0.1～5質量%とからなることを特徴とするボールペン用インキ逆流防止剤組成物。

【請求項2】 親水性超微粒子シリカのBET比表面積が185m²/g以上である請求項1のボールペン用インキ逆流防止剤組成物。

【請求項3】 ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ポリオールの平均分子量が5,000～16,000である請求項1のボールペン用インキ逆流防止剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ボールペン用インキ逆流防止剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 インキ筒の末端が開放されているボールペンにおいては、単にインキのみを充填しただけではペン先を上向きまたは横向きにして放置するとインキが逆流して漏れてしまったり、少しの衝撃でもインキが飛散して衣服を汚したり、インキが蒸発してなくなってしまう恐れがある。これらの問題を解決するために、インキ筒末端部にインキと連続させてインキ逆流防止剤またはインキ追従体と呼ばれる組成物が充填されている。

【0003】 このようなボールペン用インキ逆流防止剤組成物に求められる性能としては、インキとの相溶性がないことの他、次の項目に挙げられる性能も求めらる。

(1) 高温性能

輸送中などにおける80℃程度の雰囲気においても基油とゲル化剤が分離しないこと、およびインキ逆流防止剤組成物がインキ筒内で流動またはインキ筒外に流出しないこと。

(2) 追従性

筆記によるインキの消耗に伴いインキが減少した場合において、インキの末端に充填されているインキ逆流防止剤組成物もインキの減少に追従して移動すること。

(3) 耐衝撃性

ボールペンが落下した場合等の衝撃が加わっても、インキ逆流防止剤組成物がインキ筒内で流動したり、インキ筒外へ流出しないこと。

【0004】 従来インキ逆流防止剤組成物としては種々の組成物が開示されているが、近年において、インキの組成およびインキ筒の形状は多岐にわたり、上記の必要性能全てを満足させる組成物はなく、その改善が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決し、優れた高温性能、追従性および耐衝撃性を兼ね備えたボールペン用インキ逆流防止剤組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記問題点を解決し、本発明の目的を達成するため、本発明に係るボールペン用インキ逆流防止剤組成物は次のように構成したことを特徴とする。すなわち、25℃で100～10000cSt

の動粘度を有するジメチルシリコーン油1種または2種以上の混合物からなる基油85～98.9質量%と、親水性超微粒子シリカ1～10質量%と、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ポリオール0.1～5質量%とからなることを特徴とし、具体的には、親水性超微粒子シリカのBET比表面積が185m²/g以上であることを特徴とし、更に具体的には、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ポリオールの平均分子量が5,000～16,000であることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明のインキ逆流防止剤組成物に使用できるジメチルシリコーン油の動粘度は25℃で100～10000cSt、好ましくは1000～6000cStであり、その混合率はインキ逆流防止剤組成物に対し85～98.9質量%である。動粘度が100cStより低い場合はジメチルシリコーン油が親水性超微粒子シリカと分離しインキと混合しやすく、動粘度が10000cStより高い場合はインキへの追従性が悪い。

【0008】 本発明に用いる親水性超微粒子シリカはBET法による比表面積が185m²/g以上のものであり、その混合率はインキ逆流防止剤組成物に対し1～10質量%、好ましくは2～5質量%である。親水性超微粒子シリカのBET法による比表面積が185m²/gより小さい場合は組成物中においてジメチルシリコーン油と分離しやすい。親水性超微粒子シリカの混合量が1質量%より少ない場合はインキ逆流防止剤組成物がインキ筒より出しやすく、10質量%より多い場合はインキへの追従性が悪い。疎水性超微粒子シリカを使用すると組成物中においてジメチルシリコーン油と疎水性超微粒子シリカとが分離しやすく、また、インキへの追従性も悪い。

【0009】 本発明に用いるポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ポリオールはゲル構造安定剤として重要であり、その平均分子量は5000～16000であり、その混合率はインキ逆流防止剤組成物に対し0.1～5質量%、好ましくは0.2～1質量%である。ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ポリオールが0.1質量%より少ない場合はゲル構造安定剤として効果がなく、ジメチルシリコーン油と親水性超微粒子シリカとが分離しやすくなる。特に水性ボールペンに使用し

3

た場合において、このポリ(オキシエチレン・オキシブロピレン)ポリオールが0.1質量%より少ないとジメチルシリコーン油と親水性超微粒子シリカとが分離するばかりでなく、分離した親水性超微粒子シリカが水性インキと混合してしまう。すなわち、単にジメチルシリコーン油を親水性超微粒子シリカでゲル化したのみでは所望の高温性能は得られず、このポリ(オキシエチレン・オキシブロピレン)ポリオールが本発明には特に重要である。ポリ(オキシエチレン・オキシブロピレン)ポリオールが5質量%より多い場合はポリ(オキシエチレン・オキシブロピレン)ポリオール自体がボールペン用インキ逆流防止剤組成物から分離しやすい。また、ポリ(オキシエチレン・オキシブロピレン)ポリオールの分子量が5000より小さい場合はゲル構造安定剤として*

*の効果がなく、分子量が16000より大きい場合は経済的価格で入手困難であるばかりでなく、かなり粘稠状であるためインキ逆流防止剤組成物に混台しにくいので不適当である。また、本発明のボールペン用インキ逆流防止剤組成物は必要に応じて酸化防止剤、防錆剤等の添加剤を添加することができる。

【0010】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。表1および表2に実施例の配合割合および性状を示し、表3および表4に比較例の配合割合および性状を示す。

【0011】

【表1】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
ジメチルシリコーン油(1) 25℃ 100cSt	85.0					
ジメチルシリコーン油(2) 25℃ 1000cSt		94.0				46.5
ジメチルシリコーン油(3) 25℃ 3000cSt			95.5			46.5
ジメチルシリコーン油(4) 25℃ 6000cSt				97.8		
ジメチルシリコーン油(5) 25℃ 10000cSt					98.9	
親水性超微粒子シリカ(1) BET比表面積200m ² /g	10.0	5.0	4.0	2.0	1.0	5.0
ポリ(オキシエチレン・オキシブロピレン)ポリオール(1) 平均分子量 13000	5.0	1.0	0.5	0.2	0.1	2.0
ポリ(オキシエチレン・オキシブロピレン)ポリオール(2) 平均分子量 5000						
ポリ(オキシエチレン・オキシブロピレン)ポリオール(3) 平均分子量 16000						
高温特性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
追従性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
耐衝撃性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○

単位：質量%

記号：○印は合格、×印は不合格を示す。

【0012】

【表2】

	実施例				
	7	8	9	10	11
ジメチルシリコーン油(1)25℃ 100cSt			60.0		
ジメチルシリコーン油(2)25℃ 1000cSt		20.0			
ジメチルシリコーン油(3)25℃ 3000cSt	70.0			95.5	95.5
ジメチルシリコーン油(4)25℃ 6000cSt	25.0	76.7			
ジメチルシリコーン油(5)25℃ 10000cSt			25.0		
親水性超微粒子シリカ(1) BET比表面積200m ² /g	4.0	3.0	6.0	4.0	4.0
ボリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ボリオール(1) 平均分子量 13000	1.0	0.3	4.0		
ボリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ボリオール(2) 平均分子量 5000				0.5	
ボリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ボリオール(3) 平均分子量 16000					0.5
高温特性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
追従性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
耐衝撃性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○

単位：質量%

記号：○印は合格、×印は不合格を示す。

【0013】

【表3】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
ジメチルシリコーン油(3)25℃ 3000cSt			95.5	95.5	96.0	
ジメチルシリコーン油(6)25℃ 50cSt	55.0					
ジメチルシリコーン油(7)25℃ 30000cSt		98.9				
メチルフェニルシリコーン油 25℃ 3000cSt						95.5
α-オレフィン油 40℃ 472cSt						
ポリブテン油 40℃ 205cSt						
親水性超微粒子シリカ(1) BET比表面積200m ² /g	10.0	1.0			4.0	4.0
親水性超微粒子シリカ(2) BET比表面積130m ² /g			4.0			
疎水性超微粒子シリカ BET比表面積260m ² /g				4.0		
ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ポリオール(1) 平均分子量 13000	5.0	0.1	0.5	0.5		0.5
ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ポリオール(4) 平均分子量 3000						
高温特性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	×	○	×	×	×	○ × ×
追従性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	○ ○	×	×	×	○ ○	○ ○
耐衝撃性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	○ × ×	○	○	○	○ ○	○ × ×

単位：質量%

記号：○印は合格、×印は不合格を示す。

【0014】

【表4】

	比較例					
	7	8	9	10	11	12
ジメチルシリコーン油(3) 25 ℃ 3000cSt			80.0	99.4	88.0	95.5
ジメチルシリコーン油(6) 25 ℃ 50cSt						
ジメチルシリコーン油(7) 25 ℃ 30000cSt						
メチルフェニルシリコーン油 25 ℃ 3000cSt						
α-オレフィン油 40 ℃ 472cSt	95.5					
ポリブテン油 40 ℃ 205cSt		95.5				
親水性超微粒子シリカ(1) BET 比表面積 200m ² /g	4.0	4.0	15.0	0.5	4.0	4.0
親水性超微粒子シリカ(2) BET 比表面積 130m ² /g						
疎水性超微粒子シリカ BET 比表面積 260m ² /g						
ボリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ポリオール(1) 平均分子量 13000	0.5	0.5	5.0	0.1	8.0	
ボリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ポリオール(4) 平均分子量 3000						0.5
高温特性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	×	×	○	×	×	×
追従性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	×	○	×	×	○	○
耐衝撃性試験 市販ボールペンA利用試験 市販ボールペンB利用試験 市販ボールペンC利用試験	○	○	○	○	○	○

単位：質量%

記号：○印は合格、×印は不合格を示す。

【0015】実施例および比較例に用いられた各種薬品

(原料) は次に示される市販品を用いた。

ジメチルシリコーン油(1) 25 ℃ 100cSt 商品名 KF96-100 信越化学工業製

ジメチルシリコーン油(2) 25 ℃ 1000cSt 商品名 KF96-1000 同上

ジメチルシリコーン油(3) 25 ℃ 3000cSt 商品名 KF96-3000 同上

ジメチルシリコーン油(4) 25 ℃ 6000cSt 商品名 KF96H-6000 同上

ジメチルシリコーン油(5) 25 ℃ 10000cSt 商品名 KF96H-10000 同上

ジメチルシリコーン油(6) 25 ℃ 50cSt 商品名 KF96-50 同上

ジメチルシリコーン油(7) 25 ℃ 30000cSt 商品名 KF96H-30000 同上

メチルフェニルシリコーン油 25 ℃ 3000cSt 商品名 KF50-3000 同上

α-オレフィン油 40 ℃ 472cSt 商品名 SHF-401 モービル石油製

ポリブテン油 40 ℃ 205cSt 商品名 ポリブテンLV-100 日本石油化学製

親水性超微粒子シリカ(1)
BET 比表面積 200m²/g 商品名 アエロジル200 日本アエロジル製親水性超微粒子シリカ(2)
BET 比表面積 130m²/g 商品名 アエロジル130 同上

疎水性超微粒子シリカ 商品名 アエロジルR812 同上

II

12

BET 比表面積 260m²/g

ボリ(オキシエチレン・オキシプロピレン) ポリオール(1)	
平均分子量 13000	商品名ユニループ75DE-2620 日本油脂製
ボリ(オキシエチレン・オキシプロピレン) ポリオール(2)	
平均分子量 5000	商品名ユニループ75DE-170 同上
ボリ(オキシエチレン・オキシプロピレン) ポリオール(3)	
平均分子量 16000	商品名ユニループ75DE-5000 同上
ボリ(オキシエチレン・オキシプロピレン) ポリオール(4)	
平均分子量 3000	商品名ユニループ75DE-60 同上

【0016】表1、2、3、4に示す割合で各種薬品(原料)を配合し、よく混合した後、3段ロールミルを2回通過させて、実施例1～11および比較例1～12の組成物を得た。表5に示す市販ボールペンを入手し、充填してあるインキ逆流防止剤組成物を注射器を用いて吸い取り、インキ筒内壁に付着している前記インキ逆流防止剤組成物も拭き取った後、実施例1～11および比*

10 *較例1～12の組成物を表5に示す量だけ前記市販ボールペンのインキ末端部にインキと連続するように充填し、各表に示される高温特性試験、追従性試験および耐衝撃性試験を行った。

【0017】

【表5】

	インキ筒内径 mm	実施例、比較例の 組成物充填量 mm ³
市販ボールペンA	1.0	4
市販ボールペンB	2.5	60
市販ボールペンC	3.5	120

【0018】高温特性試験は、インキ筒内径の異なる市販ボールペンA、B、Cを利用し、前記の如く実施例および比較例の組成物をインキと連続するように充填し、ボールペンのペン先を上向きにして80℃恒温空気浴に30日間静置後外観を観察したものであり、インキ逆流防止剤組成物がインキ筒内で流動するかまたはインキ筒から流出したり、基油とゲル化剤の分離が観察されるものを不合格とし、それ以外のものを合格とした。

【0019】追従性試験は、前記の如く実施例および比較例の組成物をインキと連続するように充填したボールペンを10cm/secの速度でインキがなくなるまで連続して筆記を続け、充填したインキ逆流防止剤組成物がインキの消耗に伴い、インキに追従していく状態を観察した。インキ逆流防止剤組成物がインキに追従していくかず動かなかったもの、またはインキ逆流防止剤組成物の一部がインキに追従していくかずインキ筒壁に残ったものを不合格とし、充填した組成物全量がインキに追従したものと合格とした。

【0020】耐衝撃性試験は、前記の如く実施例および比較例の組成物をインキと連続するように充填したボ-

ルペンのペン先を上にして持ち、高さ1mの場所からコンクリート床に50回落下させた後外観を観察した。充填したインキ逆流防止剤組成物がインキ筒内で流動またはインキ筒外へ流出したものを不合格とし、それ以外を合格とした。

【0021】評価試験結果を表1、表2、表3および表4に示す。表1および表2に示す如く本発明の実施例1乃至実施例11のボールペン用インキ逆流防止剤組成物は、上記全ての試験に対し満足すべき結果が得られたが、表3および表4に比較例として示す本発明の組成物の範囲外の組成物は、一部の試験には合格するものの、全ての試験に合格するものは得られなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明に係るボールペン用インキ逆流防止剤組成物は上記のように特定の基油、ゲル化剤およびゲル構造安定剤を特定量配合する構成を有するので、優れた高温特性、追従性および耐衝撃性を兼ね備えたボールペン用インキ逆流防止剤組成物を提供することができるという効果を有する。